

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Patentschrift  
⑩ DE 37 20 465 C 2

⑳ Aktenzeichen: P 37 20 465.3-33  
㉑ Anmeldetag: 20. 6. 87  
㉒ Offenlegungstag: 29. 12. 88  
㉓ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 2. 4. 92

⑤ Int. Cl. 5:  
**H 01 L 21/31**  
H 01 L 21/316  
H 01 L 21/308  
C 23 F 1/02  
G 03 F 7/00  
H 01 L 21/302

DE 37 20 465 C 2

11017 U.S. PRO  
10/079114  
02/20/02

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

㉗ Patentinhaber:  
Asea Brown Boveri AG, 6800 Mannheim, DE

㉘ Erfinder:  
Son, Nguyen Kim, Dr., 6842 Bürstadt, DE

㉙ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE 24 55 357 B2  
DE-AS 19 20 932  
DE 35 37 626 A1  
DE 33 34 095 A1  
DE-OS 21 08 327  
AT 2 54 648  
US 37 16 390

US-Z: IBM Technical Disclosure Bulletin, Bd.24, Nr. 7  
B, Dez.1981, S.3880;  
US-Z: IBM Technical Disclosure Bulletin, Bd.26,  
Nr.10 B, März 1984, S.5392;  
US-Z: J. Electrochem. Soc., Okt. 1982, S.2389  
bis 2390;  
Frösche, Dr. E.: Fotomaskierungverfahren in der  
Halbleitertechnologie. In: Elektro-Anzeiger, 23. Jg.,  
Nr. 27, 9.12.1970, S. 517-521, »Waycoat SC Resist  
Systems«, Technical Bulletin Nr. 42-E der Fa.  
Hunt-Chemical;

㉚ Haftvermittlerlösung zur Herstellung einer haftvermittelnden Schicht für Negativfotolacke auf einer  
Siliziumscheibe

DE 37 20 465 C 2

BEST AVAILABLE COPY

Die Erfindung bezieht sich auf einen Haftvermittlerlösung gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

Unter einer Siliziumscheibe mit glatter Oberfläche wird hier eine glanzgeätzte oder polierte Scheibe verstanden.

Die Passivierung von Halbleiter-Leistungsbaulementen nach der Mesa-Technologie erfordert das Ätzen von Passivierungsgräben längs der Peripherie der Bauelemente. Die Gräben müssen tief genug sein, um sperrende pn-Übergänge zu durchtrennen.

Hochsperrende Leistungsbaulemente haben ihre sperrenden pn-Übergänge in einer Tiefe von 50 bis 100 µm, so daß Trenngrabentiefen von unter Umständen über 120 µm notwendig sind, um die pn-Übergangsflächen sicher durchzuätzen. Nach der Ätzung wird die Oberfläche der Passivierungsgräben, in denen die pn-Übergangsflächen an die Oberfläche heraustreten, mit einer Passivierungsschicht, häufig einer speziellen Glas-schicht, abgedeckt.

Zur Ätzung der Passivierungsgräben verwendet man Säuregemische, die im wesentlichen aus Salpetersäure, Flußsäure, Essigsäure und Phosphorsäure bestehen. Die Ätzung der Gräben erfolgt durch Masken aus Fotolack und/oder durch Oxidmasken, deren Muster im allgemeinen photolithographisch hergestellt worden sind.

Bekannte Verfahren mit Oxidmasken haben den Nachteil, daß zur Erzeugung einer ausreichend dicken und ätzresistenten thermischen Oxidschicht eine Temperaturbehandlung bei ca. 1100°C über eine Zeit von mehreren Stunden notwendig ist. Für schnelle Bauelemente mit Gold- oder Platindiffusion kann man also keine Oxidmasken bei der Ätzung der Passivierungsgräben verwenden, da Gold- oder Platindiffusion schon bei 700° bis 950°C stattfinden. Auch für Bauelemente ohne Gold- oder Platindiffusion möchte man die Oxidation am Schluß der Diffusionsprozesse vermeiden, weil dadurch die Trägerlebensdauer im Bauelement in unerwünschter Weise herabgesetzt werden kann.

Ein zweites bekanntes Verfahren, nämlich Photolack als Ätzmaske zu benutzen, stellt hohe Anforderungen an die Ätzresistenz des Photolackes und an die Photolackhaftung. Solche Verfahren sind z.B. bekannt aus Dr. E. Fröschle, "Photomaskierungsverfahren in der Halbleitertechnologie", Elektroanzeiger 23 Jahrg. Nr. 27 vom 9. Dez. 1970, Seite 517 bis 521 und Technical Bulletin Nr. 42-E der Fa. HUNT-Chemical "WAYCOAT, SC Resist Sytems". Es ist festgestellt worden, daß sich wegen ihrer hohen Ätzresistenz nur Negativlacke eignen. Beschichtung, Prebake (Trocknen bei etwa 80 bis 100°C während z.B. 10 bis 20 Minuten), Belichtung, Entwicklung und Hardbake (Trocknen nach dem Entwickeln bei etwa 120°C bis 140°C während z.B. 30 Minuten) müssen unter sorgfältig kontrollierten Bedingungen erfolgen. Trotz Einhaltung aller vorgeschriebener Parameter für die Herstellung der Ätzmasken gelingt es nicht, in glatte Siliziumoberflächen auf reproduzierbare Weise tiefe Gräben zu ätzen, ohne eine Unterätzung — insbesondere an den Grabenrändern — zu riskieren. Ursache ist eine mangelhafte Haftung des Photolackes auf dem Substrat. Man versucht deshalb durch Verwendung von sogenannten Haftvermittlern die Haftung des Photolackes zu verbessern.

Dabei hat sich gezeigt, daß aus der "Positiv-Resist-Technik" bekannte Haftvermittler, wie z.B. Hexamethyldisilazan (HMDS), Hexamethylcyclotrisilazan (HMTS) oder Trichlorphenylsilan (TCPS) für Negativ-Lacke

nicht geeignet sind.

In der DE 35 37 626 A1 sind Beschichtungslösungen auf der Basis von Siliziumverbindungen beschrieben und als stabil gegenüber Fotolack-Entwicklern bezeichnet. Es hat sich gezeigt, daß damit herstellbare haftvermittelnde Schichten nicht ausreichend lange stabil sind, um tiefe Gräben in Siliziumscheiben nach der Fotolack-Technik zu ätzen.

In der DE-AS 24 55 357 ist ein Halbleiterbauelement mit mehreren übereinanderliegenden Schichten, wobei sich Kunstharzschichten und metallische Leiterschichten abwechseln, beschrieben. Zwischen diesen Schichten ist zur Verbesserung der Haftung jeweils eine Metalloxidschicht angeordnet.

Ein Verfahren zur Herstellung von Titandioxidfilmen, ausgehend von titanorganischen Verbindungen, ist aus J. Electrochem. Soc.: Accelerated Brief Comm., Okt. 1982, Seite 2389 bis 2390 bekannt. Solche Filme sind für die Positivlack-Technik geeignet.

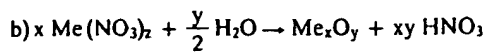
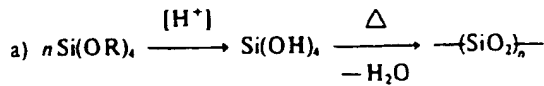
Aus der DE 33 34 095 A1 ist außerdem die Verwendung von Alkoxysilanolen als Haftvermittler bekannt, allerdings sind auch damit nur Äztiefen bis etwa 100 µm Tiefe herstellbar.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Haftvermittlerlösung anzugeben, mit deren Hilfe eine haftvermittelnde Schicht zwischen einer Siliziumscheibe und Negativfotolack herstellbar ist, die die Haftung von Negativlack auf glatten Siliziumscheiben so verbessert, daß Gräben mit mehr als 150 µm Tiefe reproduzierbar geätzt werden können.

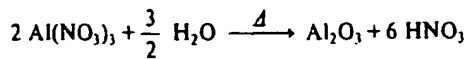
Diese Aufgabe wird durch eine Haftvermittlerlösung mit den Merkmalen gemäß Anspruch 1 gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen sind in den Unteransprüchen angegeben.

Vorteile der erfindungsgemäßen Haftvermittlerlösung bestehen darin, daß sie in kurzer Zeit und auf einfache Weise herstellbar ist. Es muß lediglich eine Mischung aus mehreren Komponenten während etwa 2 Stunden unter Rückfluß gerührt werden. Die gesamte Menge reagiert praktisch gleichzeitig. Die hergestellte Haftvermittlerlösung hat eine lange Lebensdauer, d.h. die Kristallisation erfolgt nur sehr langsam, so daß eine Verwertung auch noch nach etwa 6 bis 10 Monaten möglich ist. Mit der Haftvermittlerlösung können bei Raumtemperatur durch Aufschleudern dünne Oxidschichten von z.B. 0,02 bis 0,1 µm auf eine Siliziumscheibe aufgebracht werden. Die so hergestellte Oxidschicht ist anfänglich noch porös. Durch anschließende Temperung werden die in der Schicht noch vorhandenen organischen Gruppen, Lösungsmittel und OH-Gruppen abgespalten. Es entsteht damit eine reine, im allgemeinen glasartige Oxidschicht, deren Porosität vom Temperungsverfahren abhängt. Da eine Temperung bei einer relativ niedrigen Temperatur, z.B. 140°C während 30 Minuten, genügt, verändern sich die Eigenschaften des Siliziumsubstrats nicht. Trotz der niedrigen Temperungstemperatur wird eine sehr gute Haftung des anschließend aufgetragenen Photolacks erreicht. Es hat sich in vielen Versuchen gezeigt, daß eine solche SiO<sub>2</sub>-MeO-Schicht die Photolackhaftung wesentlich verbessert. Es ist auf diese Weise möglich, über 150 µm tiefe Gräben ohne Gefahr von Unterätzung in Siliziumoberflächen zu ätzen.

Die erfindungsgemäße Haftvermittlerlösung unterscheidet sich von bekannten Haftvermittlern dadurch, daß er aus mehreren metallorganischen Komponenten hergestellt wird. Die Herstellung basiert auf folgenden Gleichungen:



worin Me sein kann: Al, Fe, Zn oder Pb und für z gilt:  
 z = 3 für Al, Fe; z = 2 für Zn; z = 1 für Pb.  
 Beispiel zur Gleichung b):



Gemäß der Gleichung b) löst sich Metallnitrat  $x\text{Me(NO}_3\text{)}_z$  in Wasser in die Komponenten Metalloxid  $\text{Me}_x\text{O}_y$  und Salpetersäure  $\text{HNO}_3$  auf.

Das Metalloxid dient bei der in Gleichung a) angegebenen Hydrolyse von Tetraorthosilicat  $\text{Si(OR)}_4$  als erster Anreger und die Salpetersäure bewirkt katalytisch einen schnelleren Ablauf der Hydrolyse.

Durch die Hydrolyse gemäß Gleichung a) entsteht zunächst Kieselsäure  $\text{Si(OH)}_4$ , von der bei höherer Temperatur und während z.B. zweistündigem Rühren, Wasser abgespalten wird und schließlich eine Lösung mit einer Siliziumoxidverbindung  $\text{(SiO}_2\text{)}_n$  entsteht. Das in der hergestellten Haftvermittlerlösung außerdem enthaltene Metalloxid, z.B. Aluminiumoxid, bewirkt eine verbesserte Haftung des Haftvermittlers auf einem Substrat.

Die Zusammensetzung und das Herstellverfahren zu der Haftvermittlerlösung bzw. einer damit herstellbaren Haftvermittlerschicht wird anhand eines Ausführungsbeispiels beschrieben. Dabei wurde als Metallnitrat ein Aluminiumnitrat  $\text{Al(NO}_3\text{)}_3$  verwendet. Mit positivem Ergebnis wurden außerdem Versuche mit  $\text{Fe(NO}_3\text{)}_3$  und  $\text{Zn(NO}_3\text{)}_2$  durchgeführt.

Die Haftvermittlerlösung gemäß dem Ausführungsbeispiel besteht aus:

1,6 Gew.-%  $\text{Al(NO}_3\text{)}_3$   
 5,4 Gew.-% Tetraethylorthosilicat  
 3,0 Gew.-% Wasser  
 10,0 Gew.-% i-Propanol  
 80,0 Gew.-% Ethanol

Die angegebene Mischung wird unter Rückfluß zwei Stunden gerührt und dann langsam auf Raumtemperatur abkühlen lassen.

Es wird eine Siliziumscheibe mit 7,62 cm (3 Zoll) Durchmesser und mit polierter oder glanzgeätzter Oberfläche verwendet, die zunächst entfettet wird. Danach:

- Aufbringen von 10 Tropfen (etwa 0,2 ml) Haftvermittlerlösung auf eine Seite der Siliziumscheibe,
- Verteilen der Lösung durch Schleudern (3000 upm, 10 Sekunden),
- Aufbringen und Verteilen der Haftvermittlerlösung auf der zweiten Seite der Siliziumscheibe,
- Tempern im Trockenschrank bei 140°C während 30 Minuten,
- Aufschleudern von Photolack, hier WAYCOAT SC450 (oder SC 180) der Fa. Hunt auf beide Seiten,
- Softbake, Belichten, Entwickeln und Hardbake in üblicher Weise entsprechend den Anweisungen

des Photolackherstellers,

- Ätzung des Passivierungsgrabens mit Grabenätzlösung aus Salpetersäure, Flußsäure, Essigsäure und Phosphorsäure auf z.B. 100 µm Tiefe in 11 Minuten bei 10°C,
- Entfernen des Photolacks durch  $\text{O}_2$ -Plasmaätzen oder in Losolin (Produkt der Fa. Merck) bei 85°C,
- Entfernen des Haftvermittlers in verdünnter gepufferter HF-Lösung in ca. 1 Sekunde bei Raumtemperatur.

Es ist anzumerken, daß die Reaktionsraten und somit die für die Gelierung nötige Zeit abhängig sind von dem Zusammensetzungsverhältnis von Silikat, Nitrat und Wasser und beeinflußt werden vom pH-Wert, der Temperatur und der Konzentration der Lösung. Der Polymerisationsgrad und die Konzentration der Lösung beeinflussen auch deren Viskosität und Aufschleudbarkeit. Konzentrationen von 5 bis 100 g Oxid/Liter sind zum Aufschleudern geeignet. Das Verhältnis von Nitrat zu Silikat kann zwischen 0,03 und 1,0 betragen. Um dickere Schichten herzustellen, empfiehlt sich eine wiederholte Beschichtung. Die Temperatur und Zeit zur Temperung können ebenfalls variieren. Für eine Verwendung als Haftvermittler ist eine Temperatur oberhalb von etwa 120°C geeignet.

In der Zeichnung sind Ergebnisse von Grabenätzungen dargestellt. Dabei zeigt

Fig. 1 das Ergebnis einer Grabenätzung mit Photolack, jedoch ohne Haftvermittler. Dargestellt ist eine Draufsicht auf eine Grabenstruktur. Die Grabenstruktur weist eine größere Anzahl von Ätzdefekten auf, die dazu führen, daß die hergestellten Bauelemente größtenteils Ausschuß werden.

Fig. 2 zeigt ebenfalls eine Draufsicht auf eine solche Grabenstruktur, jedoch nach einer Ätzung nach dem im Ausführungsbeispiel angegebenen Verfahren mit einer  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Haftvermittlerlösung.

Fig. 3 zeigt eine Ausschnittvergrößerung aus der Draufsicht gemäß Fig. 2, woraus zu ersehen ist, daß praktisch fehlerfreie Randkonturen entstehen.

Fig. 4 zeigt einen Schnitt durch einen in Fig. 2 dargestellten Graben mit 105 µm Tiefe, woraus ebenfalls das sehr gute Ätzergebnis zu ersehen ist.

#### Patentansprüche

1. Haftvermittlerlösung, die eine verwendungsfertige Lösung ist und geeignet ist zur Herstellung einer haftvermittelnden Schicht für Negativfotolacke auf einer Siliziumscheibe mit glatter Oberfläche, dadurch gekennzeichnet, daß die Haftvermittlerlösung unter Verwendung eines Tetraorthosilikats und mindestens eines Metallnitrats durch thermische Hydrolyse und Kondensation hergestellt ist und im verwendungsfertigen Zustand Siliziumoxid und wenigstens ein zusätzliches Metalloxid enthält.
2. Haftvermittlerlösung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zu deren Herstellung eine Mischung aus Metallnitrat, Tetraorthosilicat, Wasser und Alkohol hergestellt und unter Rückfluß etwa 2 Stunden gerührt wird, wobei durch Lösung des Metallnitrats Salpetersäure und Metalloxid entstehen und die Salpetersäure als Katalysator für die Hydrolyse des Tetraorthosilikats wirkt, wodurch Kieselsäure entsteht, aus der durch Wärmezufuhr Wasser abgespalten wird, so daß im Ergebnis eine Haftvermittlerlösung entsteht, die Siliziumoxid und

BEST AVAILABLE COPY

wenigstens ein weiteres Metalloxid enthält.

3. Haftvermittlerlösung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in der fertiggestellten Lösung wenigstens eines der Metalloxide Aluminiumoxid, Eisenoxid, Zinkoxid oder Bleioxid enthalten ist. 5

4. Haftvermittlerlösung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der Oxide 5 bis 100 g Oxid/Liter Haftvermittlerlösung beträgt. 10

5. Haftvermittlerlösung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis von Nitrat zu Silicat im Bereich von 0,03 bis 1,0 liegt. 15

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

20

25

30

35

40

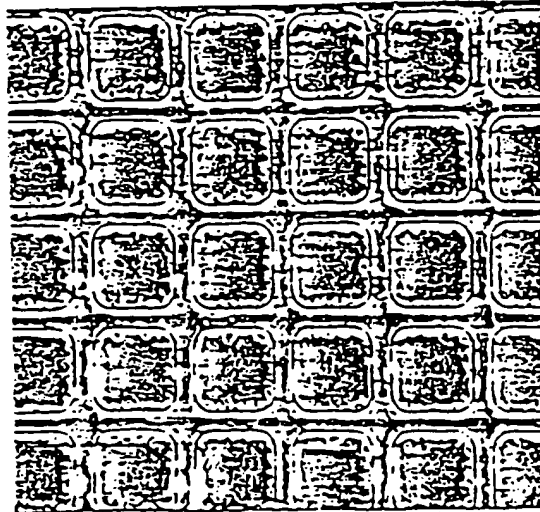
45

50

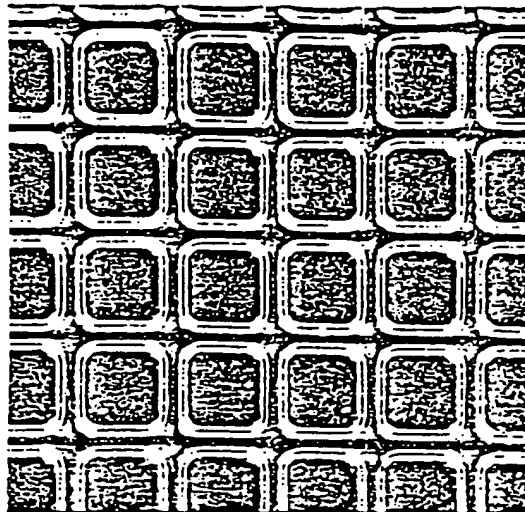
55

60

BEST AVAILABLE COPY



*Fig 1*



*Fig 2*

BEST AVAILABLE COPY

BEST AVAILABLE COPY

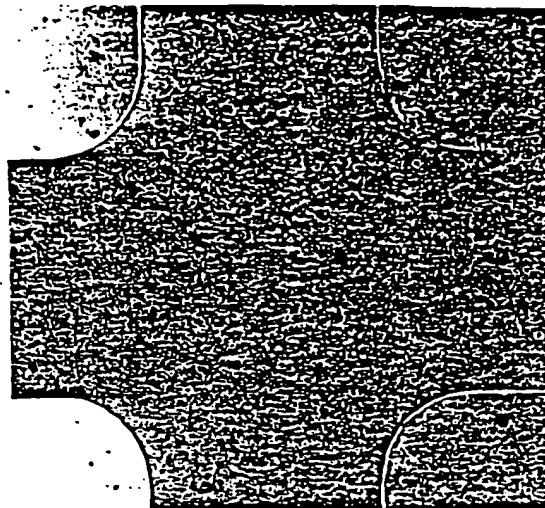


Fig 3

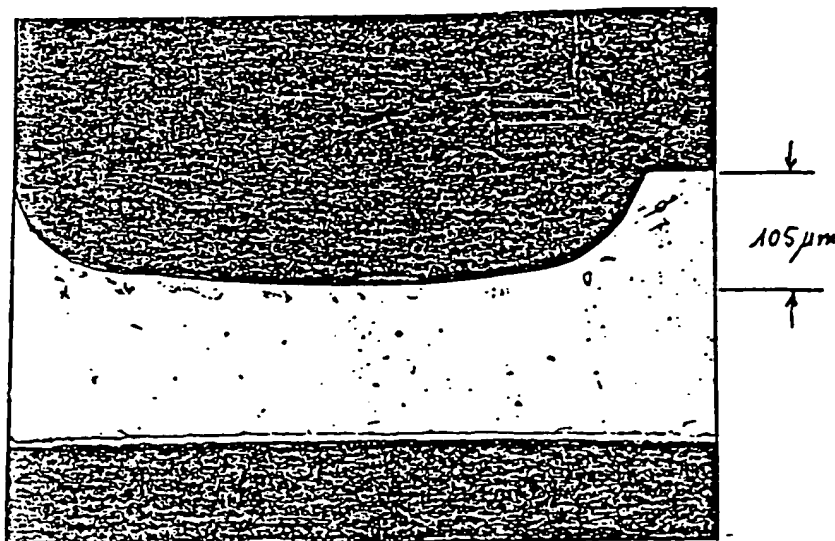


Fig 4

Docket # MAS-FIN-116

Applic. #

Applicant: Johann Windel et al.

Lerner and Greenberg, P.A.

Post Office Box 2480

Hollywood, FL 33022-2480

Tel: (954) 925-1100 Fax: (954) 925-1101